

⑫ 公開特許公報(A)

平1-311186

⑤Int.Cl.⁴

C 09 K 5/00

識別記号

庁内整理番号

Z-8930-4H

⑬公開 平成1年(1989)12月15日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 不凍液

⑮特 願 昭63-140521

⑯出 願 昭63(1988)6月9日

⑰発明者 立 岩 秀 也 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 日本触媒化学工業株式会社川崎製造所内
⑰発明者 一 翼 吉 紀 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 日本触媒化学工業株式会社川崎製造所内
⑰発明者 藤 井 恒 良 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 日本触媒化学工業株式会社川崎製造所内
⑰出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

明 細 書

1. 発明の名称

不 凍 液

2. 特許請求の範囲

(1) グリコール類および水とからなる不凍液において、

- (A) リン酸類、
- (B) マグネシウム化合物、
- (C) メルカプトベンゾチアゾールソーダ
- (D) 硝酸塩
- (E) 安息香酸塩

を含有し、pHが6.5～9.0の範囲であることを特徴とする不凍液。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は液冷式内燃機関の冷却水の凍結防止に使用するグリコール類、水および腐食抑制剤とか

らなる不凍液に関する。さらに詳しくは自動車エンジンの冷却液として、凍結防止の他に、防錆、防食等の自動車エンジンの冷却系統の機能維持に効果を発揮する不凍液に関するものである。

(従来の技術)

従来、液冷式内燃機関、たとえば自動車エンジンの冷却液は寒期の凍結を防止するためアルコール類またはグリコール類を主剤とし、これに各種の腐食抑制剤を添加して不凍性および防食性を兼ね備えた不凍液が使用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

一般的に使用されるアルコール類としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が、グリコール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン等が単独あるいは混合して用いられている。これらの中で特にモノエチレングリコールを主剤とする不凍液が自動車エンジ

ンの冷却系統の冷却液として使用される。

モノエチレングリコール水溶液の場合、30容量%で-15.5℃、50容量%で-37.0℃までの凍結防止効果が得られる。

アルコール類またはグリコール類は空気と接触することにより酸化され、酸性のアルコール類またはグリコール類の酸化物が生成する。50～100℃の高温度の条件ではアルコール類またはグリコール類の酸化物の生成は、なおいっそう促進される。この酸性のアルコール類またはグリコール類は内燃機関の冷却系統、特に自動車エンジンを構成する各種金属の腐食を著しく促進する。内燃機関の冷却系統を構成する各種金属の腐食は腐食生成物析出付着による熱伝導率の低下あるいはラジエーター管部の閉塞等が起りエンジンのオーバーヒートを起こす原因となる。

アルコール類またはグリコール類を主成分とする不凍液はアルコール類またはグリコール類そのものに防食効果がないため腐食抑制剤が添加される。

ホウ砂が添加されたエチレングリコール水溶液は、自動車エンジンの冷却系統に使用された場合、エンジンのシリンダーヘッドやシリンダーブロックの材質であるアルミ合金を腐食し、その腐食生成物がラジエーターを閉塞することが知られている。

一方、トリエタノールアミンのリン酸塩は鉄系及びアルミニウム材に対して防食性が優れ、ホウ砂に代る防食剤として使用されてきたがその後トリエタノールアミンと亜硝酸塩の共存によりニトロソアミンを生成するという報告がなされており、アミン類と亜硝酸塩の共存を避けることが望ましい。また、安息香酸ソーダは単独ではこれら防食剤に代るだけの効果は期待できない。

これに対してケイ酸ソーダも腐食抑制剤として有効であるが、長時間の貯蔵中にケイ酸ソーダがゲル化分離しやすいという問題がある。

即ち、本発明の目的とするところは、アミン類を含まない組成物にて特にアルミニウム防食性に優れた不凍液を提供することにある。そして本発

明の防食剤としては、ホウ砂、亜硝酸塩、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、安息香酸ナトリウム、メルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩、ベンゾトリアゾール、メチルベンゾトリアゾール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モノイソプロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヒドラジン、ピリジン、モルホリン等から選ばれる少なくとも一種添加したものが使用される。これらの中で代表的なものは、ホウ砂、トリエタノールアミンのリン酸塩、トリエタノールアミンの安息香酸塩、トリエタノールアミンの亜硝酸塩およびトリエタノールアミンのケイ酸ソーダを挙げることができる。ホウ砂は鋳鉄製エンジンの防食剤として有効とされ多用されてきたが、近年省資源、省エネルギーのために自動車部品の軽量化に伴いアルミニウム部品が採用されるに及びアルミニウム材質に対する防食性に欠点を有することが問題となってきた。

明者らは鋭意検討の結果、グリコール類および水とからなる不凍液において、

- (A) リン酸類、
- (B) マグネシウム化合物、
- (C) メルカプトベンゾチアゾールソーダ
- (D) 硝酸塩
- (E) 安息香酸塩

を含有し、pHが6.5～9.0の範囲であることにより本発明の目的を達成することができた。

(問題点を解決するための手段)

本発明はグリコール類および水とからなる不凍液において、

- (A) リン酸類、
- (B) マグネシウム化合物、
- (C) メルカプトベンゾチアゾールソーダ
- (D) 硝酸塩
- (E) 安息香酸塩

を含有し、pHが6.5～9.0の範囲であることを特徴とする不凍液に関するものである。

本発明のリン酸類としては、リン酸およびその塩類が挙げられる。正リン酸のほかにリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の第1～第3塩を用いることができる。添加量は不凍液の原液に対して0.1～5.0重量%、好ましくは0.5～3.0重量%である。

本発明のマグネシウム化合物としては酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、過マンガン酸マグネシウム、クロム酸マグネシウム、弗化マグネシウム、沃化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、チタン酸マグネシウム、タングステン酸マグネシウム、硼酸マグネシウム、燐酸マグネシウム、燐酸二水素マグネシウム、燐酸マグネシウムアンモニウム、珪酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、プロピオンマグネシウム、酪酸マグネシウム、吉草酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、グルタミン酸マグネシウム、乳酸マグネシウム、琥珀酸マグネシウム、リンゴ酸マグネシウム、酒石酸

マグネシウム、酒石酸水素マグネシウム、マレイン酸マグネシウム、クエン酸マグネシウム、砒酸マグネシウム、マロン酸マグネシウム、セバシン酸マグネシウム、安息香酸マグネシウム、フタル酸マグネシウム、サリチル酸マグネシウム、マンデル酸マグネシウム等が使用できる。

本発明のマグネシウム化合物の添加量は不凍液の原液に対し0.001～0.080重量%、好ましくは0.005～0.050重量%の範囲である。

本発明のメルカプトベンゾチアゾールソーダの添加量は不凍液の原液に対し0.05～0.70重量%、好ましくは0.1～0.50重量%の範囲である。

本発明の硝酸塩としてはナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩が用いられる。硝酸塩の添加量は不凍液の原液に対し0.05～0.70重量%、好ましくは0.1～0.50重量%の範囲である。

本発明の安息香酸塩としてはナトリウム塩、カ

リウム塩等のアルカリ金属塩が用いられる。安息香酸塩の添加量は不凍液の原液に対し1.0～7.0重量%、好ましくは2.0～7.0重量%の範囲である。その他にメチルベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール等を用いることができる。

不凍液のPH調整は通常の塩基性物質が使用できるが、PH調整のアルカリ物質としては、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が用いられる。PHの調整範囲としては6.5～9.0、好ましくは7.0～8.0である。PHがこの範囲より高いとアルミニウムに対する防食性が劣り、低い場合には鉄の腐食が起こるため、上記範囲内に調整すべきである。

本発明の不凍液はシリコンオイル、鉱油、アルコール、高級脂肪酸エステル等の消泡剤を添加することができる。

(実施例)

次に本発明の不凍液について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はこれだけに限定

されるものではない。

金属腐食試験方法

[JIS-K-2234 (不凍液)]

アルミニウム試片、鉄、銅、黄銅、はんだ、銅の各金属試験片を用い、調合水(硫酸ナトリウム148mg、塩化ナトリウム165mg及び炭酸水素ナトリウム138mgを蒸留水1lに溶解したもの)で30容量%に希釈した不凍液に浸し、乾燥空気を100±10ml/minの流量で送り込みながら、不凍液温度を88±2℃で336時間保持した。試験前後の各金属片の質量を測定し質量の変化を求めた。

各金属の質量の変化は次式から求めた。

$$C = (m_2 - m_1) / S$$

ここに、

C : 質量の変化 (mg/cm²)
m₁ : 試験前の試験片の質量 (mg)

m 2 : 試験後の試験片の質量 (mg)

S : 試験前の試験片の全表面積 (cm²)

実施例 1～5

表-1の配合物を水道水5重量部またはモノエチレングリコール95重量部に表-1の配合比にて溶解し、両液を混合した。

各サンプルについてつぎの試験および測定を行った。

金属腐食試験の結果は表-1の通りであった。

比較例 1～4

表-1の配合物を水道水5重量部またはモノエチレングリコール95重量部に表-1の配合比にて溶解し、両液を混合した。

サンプルについてつぎの試験および測定を行った。

金属腐食試験の結果は表-1の通りであった。

表 1

	実 施 例					比 較 例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
不活性組成 (重量%)									
モノエチレングリコール	95	95	95	95	95	95	95	95	95
水	3	3	3	3	3	3	3	3	3
リン酸 (85重量%)	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
第2リン酸カリウム		2.0							
腐蝕マグネシウム	0.02	0.02	0.005	0.05	0.02		0.02	0.02	0.02
メルカプトベンゾチアゾールソーダ	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		0.4	0.4
腐蝕ソーダ	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		0.4
安息香酸ソーダ	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
水酸化カリウム	1.0	0.5	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0
水酸化ナトリウム					0.5				
金属腐食試験 (ae/cd)									
アルミニウム試料	-0.02	0.02	-0.01	-0.04	0.01	-0.79	-0.52	-0.28	-0.32
鉛 鉄	-0.02	-0.03	-0.00	-0.05	-0.01	-0.58	-0.13	-0.32	-0.40
銅	-0.00	-0.01	-0.00	-0.05	-0.05	-0.33	-0.28	-0.20	-0.17
黄 銅	-0.05	-0.03	-0.01	-0.05	-0.00	-0.05	-0.34	0.03	-0.09
はんだ	-0.04	-0.04	-0.03	-0.03	-0.00	-0.21	-0.30	-0.12	-0.22
銅	-0.00	0.05	-0.01	-0.03	-0.02	-0.02	-0.26	-0.06	0.04
試験片外観	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食あり	腐食あり	腐食あり	腐食あり

(発明の効果)

本発明のグリコール類および水とからなる不凍液において、

昭和63年7月22日

(A) リン酸類、

(B) マグネシウム化合物、

(C) メルカプトベンゾチアゾールソーダ

(D) 硝酸塩

(E) 安息香酸塩

を含有し、pHが6.5~9.0の範囲であることによりアルミニウムおよび鉄に対する腐食防止効果が著しく改善されるものである。

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第140521号

2. 発明の名称

不凍液

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 中 島 昭



(連絡先)

〒108

東京都港区三田3丁目11番36号

日本触媒化学工業株式会社 特許部

電話 03-798-7071 (代表)



特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

4. 補正の対象

(1) 明細書「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第12頁の表-1

別紙の通り補正する。

表 1

	実 施 例					比 較 例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
不純物組成 (重量%)									
モノエチレングリコール	95	95	95	95	95	95	95	95	95
水	3	3	3	3	3	3	3	3	3
リン酸 (85重量%)	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
第2リン酸カリウム		2.0							
第2リン酸マグネシウム	0.02	0.02	0.005	0.05	0.02		0.02	0.02	0.02
メルカプトベンゾチアゾールソーダ	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		0.4	0.4
第2リン酸ソーダ	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		0.4
安息香酸ソーダ	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
水酸化カリウム	1.0	0.5	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0
水酸化ナトリウム					0.5				
金属腐食試験 (mg/cm ²)									
アルミニウム試料	-0.02	-0.02	-0.01	-0.04	-0.01	-0.79	-0.52	-0.28	-0.32
銅 試	-0.02	-0.03	-0.00	-0.05	-0.01	-0.58	-0.13	-0.32	-0.40
銅 試	-0.00	-0.01	-0.00	-0.05	-0.05	-0.33	-0.28	-0.20	-0.17
銅 試	-0.05	-0.03	-0.01	-0.05	-0.00	-0.05	-0.34	-0.03	-0.09
銅 試	-0.04	-0.04	-0.03	-0.03	-0.00	-0.21	-0.30	-0.12	-0.22
銅 試	-0.00	-0.05	-0.01	-0.03	-0.02	-0.02	-0.26	-0.06	-0.04
銅 試									
銅 試片外観	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食あり	腐食あり	腐食あり	腐食あり